

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **63-108016**(43)Date of publication of application : **12.05.1988**

(51)Int.Cl.

C08F261/04**C08F 4/12****C08L 29/04**(21)Application number : **61-253138**(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**(22)Date of filing : **24.10.1986**(72)Inventor : **SHIRAISHI HIDEHIKO
MITANI TOMOMASA****(54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYVINYL ALCOHOL COPOLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title copolymer excellent in oxygen barrier property, by polymerizing ethylene with vinyl acetate in the presence of a specified catalyst in an aqueous PVA solution.

CONSTITUTION: An aqueous solution (a) is obtained by dissolving 5W25wt% PVA with a degree of saponification of 80W99% and degree of polymerization of 100W2,000, obtained by saponifying polyvinyl acetate in water. Ethylene (b) at an ethylene pressure of 10W100kg/cm², vinyl acetate (c) at a weight ratio of component (b) to component (c) of 5W50/95W50 and, optionally, 60wt% or below acrylonitrile-based monomer (d) are polymerized together at 0W100° C, preferably 40W60° C for 2W6hr in the presence of a tetravalent cerium compound (e) (e.g., ceric ammonium intrate) as a catalyst in component (a) containing 10W60wt%, based on the polymer to be produced, PVA until the residual monomer content decreases to 1% or below.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-108016

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 261/04
4/12
C 08 L 29/04

識別記号

MQK
MEH
LGX

庁内整理番号

6681-4J
7167-4J
8620-4J

④ 公開 昭和63年(1988)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 変性ポリビニルアルコール共重合体の製造法

⑭ 特 願 昭61-253138

⑮ 出 願 昭61(1986)10月24日

⑯ 発 明 者 白 石 英 彦 大阪府泉大津市東助松町3-3-31

⑰ 発 明 者 三 谷 俱 正 大阪府和泉市緑ヶ丘70-9

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

変性ポリビニルアルコール共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ポリビニルアルコールの水溶液の存在下で、エチレンと酢酸ビニルからなるモノマーを重合する時に、触媒として4価のセリウム化合物を使用することを特徴とする変性ポリビニルアルコール共重合体の製造法。

2. ポリビニルアルコール成分が10～60重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. エチレンと酢酸ビニルの比率が、5/95～50/50重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4. エチレンと酢酸ビニルから得られたポリマーに更にアクリロニトリルを主成分とするモノマーの1種以上を重合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(1)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸素バリアー性に優れた変性ポリビニルアルコール共重合体の製造法に関するものである。更に詳細には、ポリビニルアルコール(以下PVAと略す)水溶液の存在下に、エチレンと酢酸ビニルを重合させる時に触媒として4価のセリウム化合物を使用した酸素バリアー性の優れた耐水性のある変性PVA共重合体の製造法に関するものである。

(従来の技術)

食品等の酸素過敏性物質の変質を防ぐために、ポリ塩化ビニリテン、PVA、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル共重合体等がガスバリアー性フィルム、容器、コーティング材として包装材料に使用されている。これらの包装材料は衛生性、経済性に優れ、軽量で内容物の目視ができる透明性がある為、ガラス、アルミ等の容器の代替が可能である。

しかしながらポリ塩化ビニリテンは熱成形性に

(2)

劣り、可塑剤の併用もしくはモノマーとの共重合体にしなければならない。また、PVA、エチレン-ビニルアルコール共重合体は低湿度では酸素バリアー性に極めて優れるが、高湿度時には著しくバリアー性が悪化するため食品等の酸化、変色、香気の損失を生ぜしめる欠陥がある。

さらにPVAは、融点と熱分解温度が接近しているため熱成形性に劣る。エチレン-ビニルアルコール共重合体についても高温での劣化がみられる。ポリアクリロニトリルは熱熔融成形が困難で、アクリル系モノマーの共重合体としている為、ガスバリアー性の低下が避けられない。

特開昭60-96637号公報には触媒としてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/過酸化水素を用いたPVA、エチレン、酢酸ビニル共重合体を開示している。しかし、この技術から得られる共重合体は、他のガスバリアー性樹脂に比較して著しく剛性が低く、この剛性を高める為にPVA量を多くすると、耐水性が悪くなり、更には熱溶解性も悪くなるという欠点をもっている。

(3)

バリアー性に優れるが、熔融成形性が悪くなり、又重合度は高いほど強度は強くなるが熔融成形性が悪くなる傾向がある。PVAの使用量は、好ましくは共重合体中10~60重量%（以下%と略す）特に好ましくは20~40%である。10%以下ではガスバリアー性が悪く、60%以上では吸湿性が高く高湿度ではガスバリアー性が劣る。また、PVAはエチレン酢酸ビニル乳化重合時に、分散安定剤としての効果を有し、それ故に乳化剤を使用しなくても乳化重合を行う事ができ、しかもエチレン酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略す）がPVAの幹にグラフト共重合した形で得られる。グラフト共重合体は、PVA、EVAを単に混合したブレンド物とは、物理的性質が異なりガスバリアー性、強度、透明性等に優れている。

PVAを保護コロイドとしてEVAの乳化重合を行うための手段として一般にはラジカル開始剤、例えば過酸化水素、過硫酸カリウム、4,4'-アゾビス（4-アミノペンタノイック酸）等の水溶性触媒、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソ

(5)

（発明が解決しようとする問題点）

本発明者らは、かかるガスバリアー性樹脂の欠点を改良する為に研究を重ねた結果、PVA水溶液存在下、エチレン、酢酸ビニルを乳化共重合させる時に触媒として4価のセリウム化合物を使用することにより、グラフト効率を高め、その結果ガスバリアー性、耐水性が改善されるという予期せぬ効果を見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ポリビニルアルコールの水溶液の存在下で、エチレンと酢酸ビニルからなるモノマーを重合する時に、触媒として4価のセリウム化合物を使用することを特徴とする変性ポリビニルアルコール共重合体の製造法を提供するものである。

（発明の構成）

本発明に用いられるPVAは、一般にはポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるもので好ましくはケン化度80~99%、重合度100~2000、特に好ましくはケン化度88~95%、重合度300~1000のものである。ケン化度は高いほどガス

(4)

チルニトリル、2,2'-アゾビス（2,4ジメチルパレロニトリル）等の油溶性触媒、及び上記ラジカル開始剤と還元剤とのレドックス触媒が知られているが、これら開始剤の場合、グラフト効率が10~30%と低く遊離PVAが多く残り耐水性が劣る欠点を有する。

本発明では、4価のセリウム化合物をPVA/EVA系へ使用することによりグラフト率50%以上に高めることができ、ガスバリアー性、耐水性の改善を行うことができる。

4価のセリウム化合物としては例えば硝酸第二セリウムアンモニウム、硫酸第二セリウムアンモニウム、硫酸第二セリウム等が用いられる。

エチレンと酢酸ビニルの重合はエチレンの加圧下で行なわれ、好ましくは10~100 kg/cm²のエチレン圧であり、望みのエチレン含量によりその圧を決定する。又、エチレンと酢酸ビニルの割合は好ましくは5/95~50/50（重量比）であり、特に好ましくは15/85~40/60である。エチレンが5以下では共重合体の衝撃強度が近く、

(6)

50%以上ではガスバリアー性が悪くなる。

また、本発明ではアクリロニトリルを主成分としたモノマーを本発明の効果を損なわない範囲で添加するとガスバリアー性を損わずに剛性を付与できるので好ましい。共重合しうるビニルモノマーとしては、例えばプロピオン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル、プロピレン、ブテン-1等のオレフィン類、メタアクリル酸及びそのエステル類、ビニルエーテル類、スチレン等を併用することができる。アクリロニトリルの重合は、PVA/EVAの乳化重合物にアクリロニトリルを添加して行われるが、エチレンがアクリロニトリルの重合を阻害する為好ましくはエチレンの存在しない状態で行なわれる。共重合体中のアクリロニトリル量は60%以下好ましくは20~40%である。60%以上では溶融成形性に劣る。また、アクリロニトリルとメタアクリル酸エステル類と共重合を行うと耐衝撃性、溶融成形性は改良される。

(7)

成形法、例えば押出、射出、インフレーション、ブロー、真空成形等の溶融成形で、フィルム、シート、カップ、ボトル等の任意の成形品を作ることができるしPE、PP、PET、ナイロン、PVC等のフィルムにラミネート成形もできる。これら成形品、及びコーティング物は、食品、化粧品、薬品等の包装用に用いることができる。

以下に、実施例にて本発明を詳細に説明するが文中「部」、「%」は重量基準であるものとする。

実施例1

ポリビニルアルコールGL-03(ケン化率88%重合度300日本合成化学(株)製)137.5g、GL-05(ケン化率88%重合度500日本合成化学(株)製)137.5gをイオン交換水885gに溶解し、2ℓ攪拌式オートクレープに仕込んだ。次に酢酸ビニル82.5g、1%硝酸210gを加えた後エチレンを10kg/cm²加圧し脱気した。この操作を2回繰り返して酸素を除去した。攪拌しながらオートクレープを40℃に加熱し、エチレンを30kg/cm²加圧し硝酸等二セリウムアンモニウ

(9)

本発明を実施するには、PVAを水溶液とし、好ましくは濃度5~25%の水溶液として、硝酸を濃度0.01モル/ℓ以上となる様に仕込み、更に酢酸ビニルを添加して、エチレンの加圧下、4価セリウム化合物水溶液を滴下しながら好ましくは0~100℃、特に40~60℃の温度で、エチレン圧10~100kg/cm²で2~6時間行なわれる。反応終了後残存モノマーが1%以下の状態であるか否により判定される。

本発明で得られる共重合体には、染料、充填剤、可塑剤、安定剤等の各種添加剤更には他の合成樹脂(ポリ塩化ビニル、PET、ナイロン、ポリウレタン樹脂)等も添加できる。

本発明で得られる変性PVA共重合体は、水性エマルジョンの形態であり、PE、PP、PET、ナイロン、セロハン、PVC、プラスチックフィルム、紙、段ボール、ボトル等に公知の方法、例えばドクターブレード法、スプレー法、ロール塗布法等でコーティングしガスバリアーコーティング材として利用できるばかりでなく、乾燥処理後公知の

(8)

ム8.57gをイオン交換水72gに溶解した触媒液、酢酸ビニル192.5gをそれぞれ4時間で滴下しさらに2時間反応し終了した。

生成した乳化物は、不揮発物29.5%、フルクフィールド粘度5400cpsでありPVA/エチレン/酢酸ビニルの比率は41.4/18.5/40.1であった。

実施例2

ポリビニルアルコールGL-03(ケン化率88%重合度300、日本合成化学(株)製)137.5g、GL-05(ケン化率88%重合度500、日本合成化学(株)製)137.5gをイオン交換水785gに溶解し、2ℓ攪拌式オートクレープに仕込んだ。次に酢酸ビニル54g、1%硝酸210gを加えた後エチレンを10kg/cm²加圧し脱気した。この操作を2回繰り返して酸素を除去した。攪拌しながらオートクレープを40℃に加熱し、エチレンを35kg/cm²加圧し硝酸等二セリウムアンモニウム8.57gをイオン交換水72gに溶解した触媒液、酢酸ビニル126gをそれぞれ4時間で滴

(10)

下しさらに2時間反応し終了した。

得られた乳化物500gを1ℓガラス製フラスコに仕込みイオン交換水100g、アクリロニトリル10g、アクリル酸メチル10gを加えた。窒素気流下撹拌しながら40℃に加温し、硝酸第二セリウムアンモニウム2.56gをイオン交換水60gに溶解した触媒液、アクリロニトリル23.6g、アクリル酸メチル23.6gをそれぞれ3時間で滴下し、さらに2時間反応し重合を完了した。

生成した乳化物は、不揮発分32.9%、ブルックフィールド粘度16000 cPでありアクリロニトリルとアクリル酸メチルの重合率はほぼ100%であった。それ故にPVA/エチレン/酢酸ビニル/アクリロニトリル/アクリル酸メチルの割合は31.4/12.3/13.3/21.5/21.5であった。

実施例3, 4

実施例1, 2と同様にして表Iに示すような条件で反応させることにより乳化物を作製した。

比較例1~4

実施例1, 2と同様にしてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.5g/35%過酸化水素0.5gのレドックス系触媒を使用し表Iに示すような条件で反応させることにより乳化物を作製した。

(11)

(12)

表 I

	EVA グラフト重合					アクリロニトリルグラフト重合				
	PVA	VAC	水	エチレン圧	NV	EVA 乳化物	AN	モノマー	水	NV
実施例3	200	300	1160	50	29.5	—	—	—	—	—
4	300	180	1100	20	30.1	500	33.3	MMA 25.0	160	29.0
比較例1	275	225	1164	30	29.1	—	—	—	—	—
2	275	180	1064	35	29.0	500	33.6	MA 33.6	160	29.1
3	200	300	1160	50	29.3	—	—	—	—	—
4	300	180	1100	20	29.9	500	33.3	MMA 25.0	160	28.9

記号

VAC : 酢酸ビニル

AN : アクリロニトリル

MA : アクリル酸メチル

MMA : メタアクリル酸メチル

NV : 不揮発分

(13)

実施例1～4、比較例1～4の乳化物をスプレードライヤーにより乾燥し粉末状のポリマーを得た。ミキシングロールで熔融しプレス成型にて1mm厚のシートを作製し機械的物性、又真空プレス成型にて50 μ mのシートを作製しO₂ガス透過率、及び透湿率を測定した結果を表Ⅱに示す。

測定方法

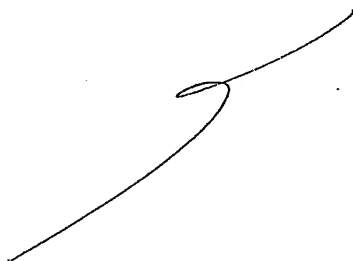
O₂ガス透過率：JIS Z-1707 25℃, 0%RH

透 湿 率：JIS Z-0208 40℃, 90%RH

引 張 試 験：JIS K-7113 2号試験片

アイソット衝撃：JIS K-7110 ノッチ付

曇 度：H₂O meter-s (東洋精機製)使用



(14)

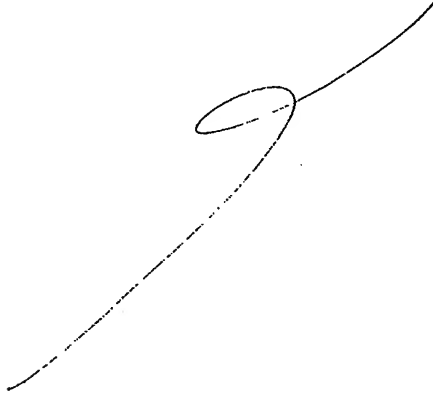
表 II

共重合体組成					O ₂ ガス透過率 $\frac{\text{cc} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$	透 透 率 $\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}}$	機 械 的 特 性				
%				EVA 中の エチレン/酢酸ビニル			引張強さ kg/cm^2	伸び %	アイソトシス kg/cm^2	シュアード 硬度	
PVA	EDA	AN	その他								
実施例 1	41.4	58.6	—	—	31.6/68.4	0.14×10^{-12}	0.34	340	35	5.7	83
2	31.4	25.6	21.5	MA 21.5	48.0/52.0	0.25×10^{-12}	0.23	275	82	15.3	89
3	30.3	69.7	—	—	36.9/63.1	0.21×10^{-12}	0.24	305	100	8.6	75
4	40.5	25.1	20.1	MMA 14.3	29.9/70.1	0.06×10^{-12}	0.18	261	41	10.5	65
比較例 1	41.2	58.8	—	—	31.5/68.5	0.62×10^{-12}	0.98	302	25	6.1	81
2	32.1	25.7	21.1	MA 21.1	47.3/52.7	0.85×10^{-12}	0.67	253	60	10.0	90
3	29.3	70.7	—	—	37.2/62.8	0.78×10^{-12}	0.88	259	56	7.0	76
4	39.8	24.9	20.2	MMA 15.1	30.3/69.7	0.35×10^{-12}	0.60	195	151	8.4	69

(15)

実施例 5 , 比較例 5

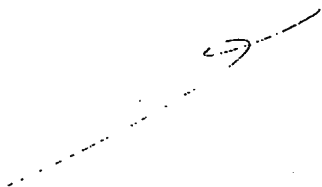
実施例 2 , 比較例 2 に準じて作製した乳化物をワーナー、マチス社製の塗布機にて離型紙上に塗布し 130℃ 10 分間乾燥して 20 μm 厚のフィルムを作製した。このフィルムの物性値は以下の通りであった。



(16)

実施例 1 ~ 4 , 比較例 1 ~ 4 の 1 mm 厚シートを 1 mm 角程度に裁断し、その 2 g をソックスレー抽出器で 3 日間熱水抽出し、その残留物を 50℃ で乾燥した。一方熱水抽出分は濃縮後メタノール析出させ、乾燥した。これは赤外線吸収スペクトルにより未反応ポリビニルアルコールである事を確認した。次いで熱水残留物をジメチルホルムアミド (DMF) で抽出し、残留物をアセトンで洗浄し乾燥した。DMF 抽出液は減圧下に濃縮し、水/メタノール = 1 / 1 の液に沈殿させ乾燥した。これには赤外線吸収スペクトルにより PVA が含まれていない事を確認した。

グラフト重合物の単離結果を表 III に示す。



(18)

	実施例 5	比較例 5
O_2 ガス透過率 (25℃ 0%RH) ($\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.15×10^{-12}	0.83×10^{-12}
透湿率 (40℃ 90%RH) ($\text{gcm} / \text{cm}^2 \cdot 24\text{hr}$)	0.28	0.78
引張強さ (kg / cm^2)	255	230
引張伸び (%)	79	65

(17)

表 Ⅲ

	共重合体組成			抽出組成			PVA	モノマー	グラフト率
	PVA	EVA	AN・その他	熱水抽出分	DMF 抽出分	熱水DMF抽出分			
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
実施例1	41.4	58.6	—	15.3	22.1	62.6	63.0	62.3	140
2	31.4	25.6	43.0	8.2	18.8	73.0	73.9	72.6	215
3	30.3	69.7	—	10.3	20.5	69.2	66.0	70.6	246
4	40.5	25.1	34.4	8.6	16.3	75.1	78.8	72.6	135
比較例1	41.2	58.8	—	30.1	48.4	21.5	26.9	17.7	94
2	32.1	25.7	42.2	21.7	54.1	24.2	32.4	20.3	133
3	29.3	70.7	—	20.5	38.9	40.6	30.0	45.0	361
4	39.8	24.9	35.3	25.6	40.2	34.2	35.7	33.2	141

$$(g) \text{ PVA のグラフト効率} = \frac{\text{グラフトしたPVA の量}}{\text{PVA の量}} \times 100 = \frac{(a-d)}{(a)} \times 100$$

$$(h) \text{ モノマーのグラフト効率} = \frac{\text{グラフトしたモノマーの量}}{\text{重合したモノマーの量}} \times 100 = \frac{(b+e)-(e)}{(b+e)} \times 100$$

$$(i) \text{ グラフト率} = \frac{\text{グラフトしたモノマーの量}}{\text{グラフトしたPVA の量}} \times 100 = \frac{(b+e)-(e)}{(a-d)} \times 100$$

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

(19)